

مقاله پژوهشی

تعیین شرایط بهینه حذف مغناطیسی کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس به روش طراحی آزمایش

نسیم ضیایی فر*^۱ و صابر خدایی آشان^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

۲- گروه آمار، دانشکده علوم پایه، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۵/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۷/۰۴

چکیده

در این تحقیق، سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با سیلیس و اصلاح شده با دی تیو کاربامات و ارزیابی عملکرد آن در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی انجام یافت. ویژگی‌ها و ساختار نانوذرات مغناطیسی آهن با پوشش سیلیس توسط XRD، FTIR و SEM بررسی و تایید شد. مورفولوژی بدست آمده نشان می‌دهد که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیکا دارای ثبات مکانیکی خوبی بوده و در فرآیند واکنش تجزیه نشده‌اند. طیف XRD نمونه نانومگنت با پوشش سیلیکا سنتز شده نشان‌دهنده وجود ذرات مغناطیسی اکسید آهن است که دارای خاصیت مغناطیسی است. اثر عوامل تجربی مختلف بر حذف کروم شش ظرفیتی شامل مقدار جاذب، زمان تماس، اثر دما و pH در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. تحت شرایط بهینه (مقدار نانوجاذب ۰/۱ g، pH = ۶، غلظت کروم شش ظرفیتی ۱۰ ppm، زمان هم‌زدن ۱۵ min و دمای ۲۵ °C درصد حذف کروم ۹۸/۲۲ درصد بدست آمد. برای بررسی تاثیر و تعیین شرایط بهینه هر یک از این پارامترها روش تاگوجی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیرضروری، محاسبه درصد اهمیت هر متغیر، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه صورت گرفت. نتایج طراحی آزمایش به روش تاگوجی بیشترین تاثیر، گرم جاذب نسبت به سایر پارامترها و کمترین تاثیر مربوط به دما را در جذب سطحی کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس در محلول‌های آبی ارائه داد.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده، محلول‌های آبی، تاگوجی.

۱- مقدمه

اعم از انسان، حیوان و گیاه محسوب می‌شود، پساب‌های صنعتی به عنوان یکی از مهمترین آلاینده‌های محیط‌زیست به شمار می‌روند. نقش پساب تصفیه نشده در آلودگی آب‌ها به حدی زیاد است که هر مترمکعب پساب می‌تواند بیش از

آب به عنوان ترکیبی که سه چهارم از کل سطح کره زمین را پوشانیده، از عوامل ضروری برای ادامه حیات کلیه جانداران

* **عهده‌دار مکاتبات:** نسیم ضیایی فر

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۷۲۵۱۸۶۰، **دورنگار:** ۰۴۱-۳۷۲۵۱۸۶۰، **پست الکترونیکی:** nz1659@gmail.com

مانند مقدار غلظت آلاینده، مقدار گرم جاذب، pH و زمان تماس عوامل موثر در فرآیند حذف آلاینده از محلول‌های آبی است. با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیر ضروری، محاسبه درصد اهمیت هر متغیر، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه صورت می‌گیرد. از انواع روش‌های طراحی آزمایش می‌توان به طراحی فاکتوریل جزئی اشاره کرد که این روش به ۲ نوع، طراحی تاگوچی و روش رویه پاسخ تقسیم می‌شود. روش تاگوچی یک روش تحلیل آزمایش است که بر مبنای آن می‌توان با تعداد معینی آزمایش و بر اساس ترکیب‌های خاص و از پیش تعیین شده سطوح، میزان تاثیر عوامل و سطوح بهینه مطالعات تجربی و آزمایشات را تعیین کرد. در روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد آزمایش‌ها بسیار کاهش می‌یابد. در این زمینه می‌توان به کارهای تحقیقی زیر اشاره کرد: ذولقرنین و همکارانش در یک کار تحقیقی با استفاده از برگ‌های درخت اوجا به عنوان جاذب، توانستند TI را از محیط‌های آبی حذف کنند. این محققان طراحی ترکیب مرکزی (CCD) را جهت بهینه‌سازی فرآیند جذب زیستی مورد استفاده قرار دادند [۵]. ضیایی‌فر و همکارانش در پروژه خود روش RSM و تاگوچی را به منظور بررسی تاثیرات شرایط عملیاتی با استفاده از فرآیند جذب سطحی بکار بردند. آن‌ها از نانوذره اکسید نیکل به عنوان جاذب در این کار استفاده کردند [۶]. Shen و همکاران در مطالعه‌ای حذف یون‌های نیکل، مس، کادمیوم را به وسیله نانوذرات اکسید آهن بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد بیش از ۹۰٪ از یون‌های مطالعه شده توسط این روش حذف شده‌اند [۷]. Absalan و همکاران حذف رنگ قرمز راکتیو را از محیط آبی بوسیله نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سورفاکتانت بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد، بیش از ۹۸٪ از رنگ با این روش حذف شد [۸]. عشقی و ضیایی‌فر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با مایعات یونی و بهینه‌سازی فرآیند با طراحی آزمایش به روش تاگوچی را

چهل مترمکعب آب را آلوده سازد. مهمترین عوامل آلوده کننده‌ای که بر روی پساب‌ها تاثیر می‌گذارند عبارتند از مواد جامد معلق، عوامل بیماری‌زا و تعداد زیادی از فلزات سنگین مانند کروم، جیوه، کادمیم و ... که در غلظت‌های کم نیز خطرناک و سمی هستند و برای سلامت انسان بسیار مضر است. روش‌های زیادی مانند هم‌رسوبی، مبادله یون، اسمز معکوس و جذب برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی وجود دارد. فرآیند جذب سطحی روش متداول برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی است. از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می‌توان به سطح ویژه بالا، مکان‌های فعال بیشتر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی جذب بالاتری نسبت به اندازه معمولی‌شان اشاره کرد [۱]. لذا محققان به دنبال بهینه کردن جذب و توسعه جاذب‌های جدیدی با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین هستند. اخیراً توجه بسیاری روی کاربرد نانوذرات مختلف برای تصفیه آلاینده‌ها در محیط‌زیست معطوف شده است [۲،۳].

نانوذرات آهن به دلیل فراوانی، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها و حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. پایدار نگه داشتن این ذرات برای مدت طولانی بدون توده‌ای شدن یا رسوب کردن یک مسئله مهمی می‌باشد. مشکل اصلی در کاربرد فلزات خالص یا آلیاژها از ناپایداری آن‌ها نسبت به اکسیداسیون در هوا ناشی شده و قابلیت حساسیت به اکسیداسیون برای ذرات کوچک بیشتر می‌شود، بنابراین حفاظت با یک لایه غیرقابل نفوذ ضروری است. اصلاح سطح نانوذرات راه حلی برای جلوگیری از این پدیده است که با توجه به کاربردشان با جذب سطحی فیزیکی یا شیمیایی پوشاندن سطح انجام می‌شود. پوشش‌دار کردن نانوذرات اکسید آهن با سیلیس روش جدیدی است که می‌تواند بر این مشکلات غلبه کند [۴]. نانوذرات سنتزی با توجه به دارا بودن خاصیت مغناطیسی به راحتی و در مدت زمان کوتاه با استفاده از یک آهن‌ربای قوی از حجم زیاد محلول جدا می‌شوند. در فرآیند جذب سطحی فاکتورهایی

مجهز به گاز نیتروژن شامل سولفات آهن و آب تا دمای °C ۹۰ حرارت داده شده و بعد از افزایش پتاسیم نیترات و پتاس، نانو اکسید آهن سنتز شده با آهن ربا جدا گردید. برای پوشش دار کردن نانوذرات اکسید آهن با سیلیکا از هیدرولیز قلیایی تترا اتیل ارتو سیلیکات استفاده گردید. نانوذرات پراکنده شده در اتانول تحت حمام آب یخ التراسونیک قرار گرفت. بعد از اضافه کردن آمونیاک و تترا اتیل ارتو سیلیکات دوباره تحت حمام آب یخ التراسونیک قرار گرفته و بعد از شستشو با آهن ربا جمع آوری گردید.

برای سنتز $Fe_3O_4/SiCl$ به نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا بعد از اضافه کردن محلول اسید نیتریک و عمل رفلاکس و شستشو به صورت مغناطیسی جمع آوری شده و در نهایت به محلول تولوئن و گاما کلرو پروپیل تری اتو کسی سیلان اضافه گردیده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۴۸ ساعت در محیط گاز نیتروژن رفلاکس گردید. ذرات حاصله توسط مگنت جمع آوری گردید [۱۲].

برای سنتز این مولکول محلول سود به مخلوط پلی اتیلن ایمین و متانول اضافه گردید و سپس محلول دی سولفید کربن و اتانول نیز اضافه گردید. بعد از اضافه کردن واکنش دهنده ها به مخلوط به مدت ۳۲ ساعت در °C ۴۰ حرارت داده شد. محصول سنتز شده نهایتاً دی تيو کاربامات می باشد [۱۳].

به محصول سنتزی دی تيو کاربامات که pH محلول بین ۹ الی ۱۰ تنظیم گردیده، $Fe_3O_4/SiCl$ اضافه شده و سوسپانسیون حاصل رفلاکس گردید. محصول نهایی جاذب نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس و اصلاح شده با دی تيو کاربامات است که بعد از شستشو و خشک شدن در خلا حاصل شده است [۱۳].

جهت بدست آوردن ساختار کریستالی و اندازه تقریبی نانوذرات سنتز شده از روش طیف سنجی پراش اشعه ایکس استفاده شده است. قطر متوسط نانوذرات از رابطه دبای شرر رابطه ۱ محاسبه می گردد:

$$d = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایشات به وسیله روش تاگوجی نشان داد که افزایش زمان تماس و pH تاثیر چندانی بر درصد حذف رنگ ندارد [۹]. غلامی و ضیایی فر حذف فنول از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید گرافن اصلاح شده با مایعات یونی را بررسی کرده و بالاترین درصد حذف فنول در شرایط بهینه ۹۵٪ گزارش گردید [۱۰]. در پژوهشی دیگر کارایی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس جهت حذف مواد آلی طبیعی در آب بررسی گردید. و نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس به علت داشتن جایگاه های جذب فراوان، خاصیت مغناطیسی، قابلیت جداسازی توسط آهن ربا و تولید ارزان قیمت می تواند به صورت جاذب کارآمد در حذف اسید هیومیک از آب آشامیدنی بکار رود [۱۱].

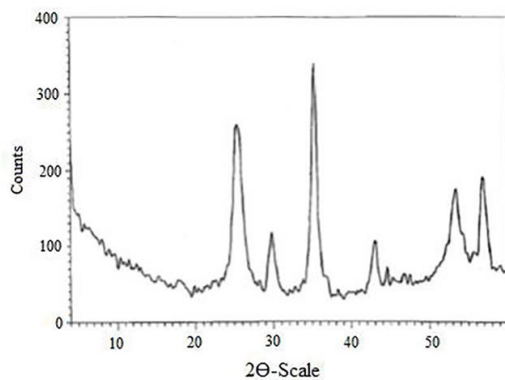
در این تحقیق از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با اکسید سیلیسیم برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی استفاده شد. از مزایای این جاذب نسبت به جاذب های دیگر می توان به سطح ویژه بسیار بالا و سهولت جداسازی از فاز محلول با آهن ربا اشاره کرد. همچنین شرایط بهینه آزمایشی در فرآیند جذب سطحی کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس توسط طراحی آزمایش به روش تاگوجی بررسی شده است.

۲- فعالیت های تجربی

سولفات آهن ۲، سولفید کربن، پتاسیم نیترات، تترا اتیل ارتو سیلیکات، پلی اتیلن ایمین، کلرو پروپیل تری اتو کسی سیلان، سود، پتاس، آمونیاک، اتانول، متانول، تولوئن، اسید سولفوریک، اسید نیتریک و نیترات کروم مورد استفاده قرار گرفته است. تمام مواد مورد استفاده شده از شرکت مرک می باشند و محلول کروم شش ظرفیتی به عنوان آلاینده استفاده شده است. سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هیدرولیز سولفات آهن ۲ انجام گردید. برای این منظور بالن

۳- نتایج و بحث

طیف XRD نمونه نانومگنت با پوشش سیلیکا سنتز شده در شکل ۱ نشان‌دهنده وجود ذرات مغناطیسی اکسید آهن است که دارای خاصیت مغناطیسی است. همان‌طور که می‌بینیم زاویه‌های $2\theta = 25/5$ ، 30 ، 35 ، 43 ، 53 ، 57° هستند که با طیف XRD نانومگنت خالص Fe_3O_4 ($57/2$)، $53/4$ ، $43/3$ ، $35/5$ ، $30/1$ ، 2θ مطابقت دارد [۱۴، ۱۵]. پیک اضافی $2\theta: 25/5$ مربوط به پوشش سیلیکا می‌باشد. اندازه تقریبی این نانوذرات با استفاده از طیف حاصله و معادله دبای شرر در حدود 12 nm محاسبه شده است.



شکل ۱: طیف XRD نانومگنت با پوشش سیلیکا.

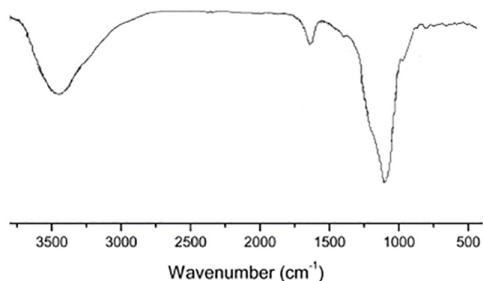
تصاویر الکترونی SEM از $Fe_3O_4/Si-DTC$ و $Fe_3O_4/Si-Cl$ و Fe_3O_4/SiO_2 در شکل‌های ۲ الی ۴ ارائه شده است. همان‌طور که می‌بینیم مورفولوژی سه نمونه سنتزی مشابه هم است و نشان می‌دهد که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیکا دارای ثبات مکانیکی خوبی است و در فرآیند واکنش تجزیه نشده‌اند. البته ساختارهای چند جداره روی سطح Si-DTC در مقایسه با ذرات مغناطیسی $Si-Cl$ و SiO_2 بیشتر به نظر می‌رسد. این امر به دلیل میکرو خوردگی سطح ماتریکس سیلیکا توسط محلول با مقادیر pH ۹ الی ۱۰ در طول فرآیند سنتز Si-DTC است.

که در این معادله k ثابتی معادل با $0/89$ ، λ طول موج اشعه X معادل با $0/154056\text{ nm}$ ، β پهنا پیک در نصف ماکزیمم و θ نصف زاویه دیفرانسیل می‌باشد. تصویر SEM نمونه‌ها بوسیله دستگاه Philips model, XL30 در دانشگاه تبریز تهیه شده است. برای مطالعه طیف IR نمونه با KBr به شکل قرص آماده شد و در دستگاه FTIR با مدل Shimadzu مورد اندازه‌گیری قرار گرفت که در دانشگاه پیام نور تبریز موجود می‌باشد. آزمایشات جذب با اضافه کردن مقادیر متفاوتی از جاذب و آلاینده در دمای 20°C و pHهای مختلف در زمان‌های مختلف انجام گردید. بعد از صاف کردن نمونه آزمایشی، جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. سپس درصد جذب طبق معادله ۲ محاسبه گردید.

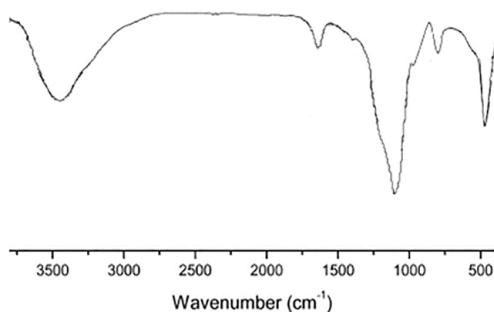
$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (2)$$

به طوری که C_0 ، C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کروم می‌باشند. طراحی تاگوچی، یکی از روش‌های مورد استفاده در مبحث طراحی آزمایشات است که اجرای آن در صنایع مختلف با موفقیت‌های زیادی همراه بوده است. تاگوچی مجموعه ویژه‌ای از طرح‌های کلی برای آزمایشات فاکتوربلی ایجاد کرده است که اغلب کاربردها را پوشش می‌دهد. آرایه‌های ارتوگونال، جزئی از این مجموعه طراحی‌ها می‌باشد. استفاده از این آرایه‌ها ما را در تعیین کمترین تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مجموعه‌ای از فاکتورها یاری می‌کند. چهار متغیر موثر در فرآیند حذف Cr ، شامل زمان تماس، مقدار جاذب، pH و دما به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد که این آرایه با ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر می‌کند. هر سطر از ماتریس نشان‌دهنده یک آزمایش می‌باشد. جمعا ۹ آزمایش با در نظر گرفتن شرایط سطوح برای بهینه‌سازی و تعیین درجه تاثیر هر یک از فاکتورها لازم است. جهت کاهش خطا هر آزمایش ۲ بار تکرار شده است.

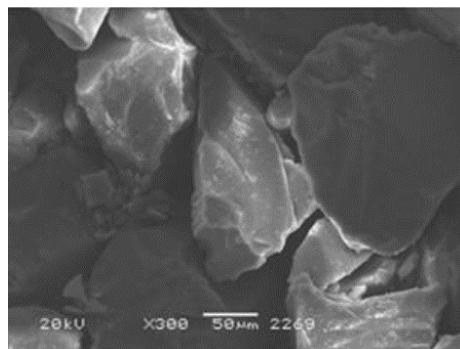
می‌دهد. ویژگی مشخصه طیف مادون قرمز SiCl در شکل ۷، در مقایسه با $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ فرکانس‌های کشش C-H آلیفاتیک با طول موج 2920 cm^{-1} و 2846 cm^{-1} است که نشان می‌دهد سیلان آلی روی سطح سیلیکا پیوند داده شده است. هیچ ویژگی بارزی از گروه دی تیو کاربامات در طیف مادون قرمز Si-DTC در شکل ۸ وجود نداشت. زیرا آن‌ها توسط پیک‌های جذب قوی در حدود 1100 cm^{-1} و 470 cm^{-1} پنهان شده‌اند. بنابراین ساختار MDTC و DTC-Cr از طریق FTIR جداگانه تایید شد. شکل‌های ۹ و ۱۰ طیف FTIR MDTC و DTC-Cr را نشان می‌دهد. جذبی در 1165 و 653 cm^{-1} و ارتعاش 1453 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش C=S و ارتعاش C-S و ارتعاش N-CS_2 است [۱۶-۱۸]. فرکانس‌های ارتعاش C=S و C-S برای DTC-Cr به فرکانس‌های پایین‌تر تغییر می‌کند در حالی که ارتعاش N-CS_2 در مقایسه با MDTC به فرکانس‌های بالاتر تغییر یافته است. همه این‌ها نشان می‌دهد که پیوند فلز-لیگاند قوی بین یون کروم و گروه‌های شیمیایی در MDTC شکل گرفته است [۱۹].



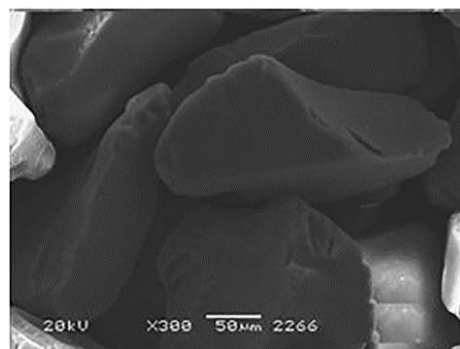
شکل ۵: طیف FTIR مربوط به نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.



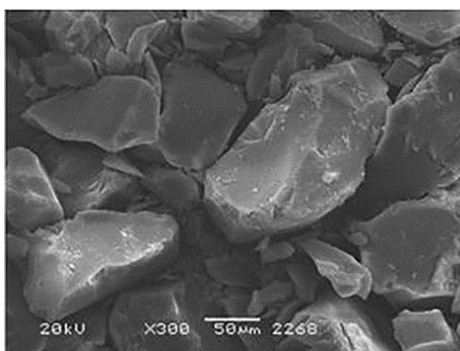
شکل ۶: طیف FTIR مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.



شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.



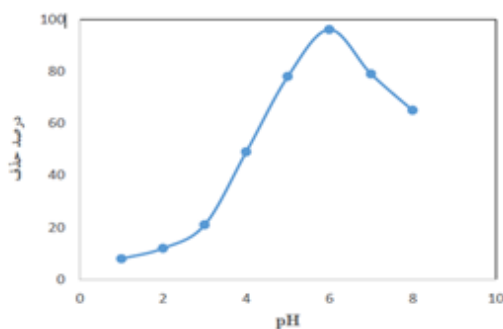
شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiCl}$.



شکل ۴: تصاویر SEM مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Si-DTC}$.

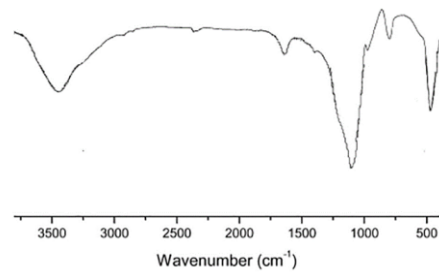
طیف نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده به ترتیب در شکل‌های ۵ الی ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌بینیم در طیف FTIR در شکل ۵ نانوذرات مغناطیسی در نواحی 3500 cm^{-1} یک پیک پهن و نواحی 1100 cm^{-1} پیک با شدت بالا وجود دارد. طیف FTIR در شکل ۶ نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش‌دار شده با سیلیکا دو پیک با شدت بالا در نواحی 470 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} یک پیک پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} را نشان

محلول‌های حاوی آلاینده با مقدار بهینه از نانوذره مغناطیسی تهیه گردید و در pHهای متفاوت میزان حذف در فواصل زمانی مشخص مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات pH در راندمان حذف بسیار موثر می‌باشد. طبق نتایج بدست آمده مشخص گردید که با افزایش pH محلول، افزایش قابل توجهی در ظرفیت جذبی نانومگنت پوشش داده شده با سیلیکا و اصلاح شده با دی‌تیو کاربامات مشاهده می‌شود. در pHهای پایین‌تر از ۳ یون‌های هیدرونیوم در غلظت بالا با یون فلزی کروم رقابت می‌کنند و در نتیجه ظرفیت جذب پایین‌تری در pHهای اسیدی مشاهده شد [۲۰]. دی‌تیو کاربامات‌ها در محیط‌های با pH کمتر از ۴ شروع به تجزیه شدن می‌نمایند، در pH کمتر از ۴ ظرفیت جذبی نانومگنت پوشش داده شده با سیلیکا و اصلاح شده با دی‌تیو کاربامات پایین می‌باشد، بیشترین میزان جذب در pH = ۶ صورت می‌گیرد. در تحقیقی که توسط Wang و همکارانش در مورد جذب NOM روی نانوذرات آهن مغناطیسی اصلاح شده با سورفاکتانت بررسی شد نتایج نشان داد که، حذف NOM در محدوده ۶-۹ pH بیشتر بوده است اما در pH=۵ درصد حذف NOM به میزان قابل توجهی کاهش یافت [۲۱].

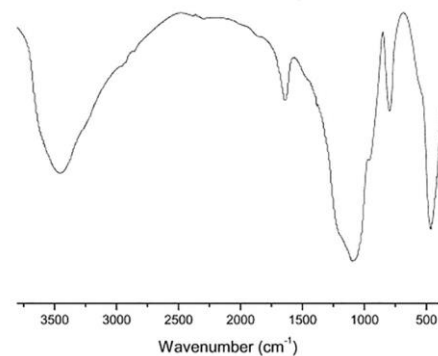


شکل ۱۱: تأثیر تغییرات pH محلول بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده (شرایط: مقدار جاذب ۰/۱ g، زمان تماس ۳۰ min، دما ۲۵ °C و غلظت کروم ۱۰ ppm).

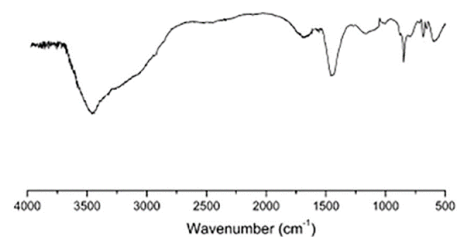
هدف از بررسی این پارامتر، انتخاب کمترین مقدار جاذبی است که بیشترین درصد حذف کروم را داشته باشد. بدین منظور مقادیر باقیمانده کروم با دستگاه جذب اتمی



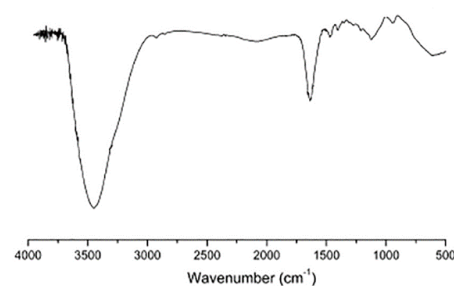
شکل ۷: طیف FTIR مربوط به $Fe_3O_4/SiCl$.



شکل ۸: طیف FTIR مربوط به Si-DTC.



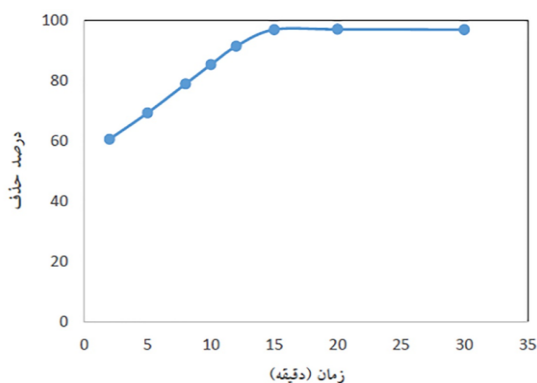
شکل ۹: طیف FTIR مربوط به MDTC.



شکل ۱۰: طیف FTIR مربوط به DTC-Cr.

به منظور بررسی روند حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا پارامترهای تجربی شامل pH، مقدار جذب، زمان و دما مورد بررسی قرار می‌گیرد.

سرعت ابتدایی بالا در ظرفیت اتصال به دلیل در دسترس بودن سایت‌های جذبی خالی زیاد در زمان‌های ابتدایی می‌باشد. طبق نتایج بدست آمده بعد از گذشت ۱۵ دقیقه، درصد حذف به ماکزیمم مقدار خود رسیده است. نتایج حاصله در این کار تحقیقاتی در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده بسیار ایده آل می‌باشد. مثلاً می‌توان به حذف اسید هیومیک در طی ۹۰ دقیقه به میزان ۷۸ درصد توسط نانومغناطیس اکسید آهن پوشش داده شده اشاره کرد [۱۱].

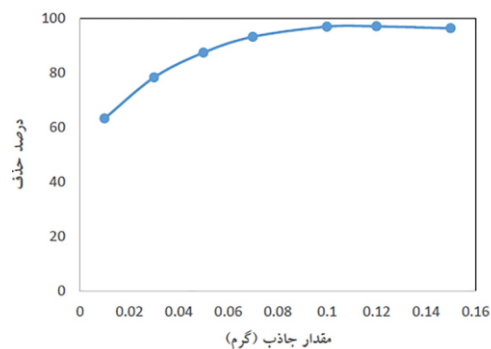


شکل ۱۳: تاثیر زمان هم‌زدن بر روی حذف کروم با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده.

(شرایط: pH = ۶، مقدار جاذب ۰/۱ g، دما ۲۵ °C و غلظت کروم ۱۰ ppm).

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند حذف کروم با جاذب نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا و اصلاح شده با دی تیو کاربامات، آزمایش‌ها در دماهای ۵۰-۱۰ °C انجام شد. فرآیند حذف کروم توسط نانوذرات مغناطیسی ارتباط آشکاری با مکان‌های جذب، جاذب دارد. افزایش دما باعث کاهش مکان‌های جذب می‌شود و در نتیجه منجر به کاهش درصد حذف آلاینده از محلول‌های آبی می‌گردد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که افزایش دما از یک طرف باعث حرکت سریع تر یون‌های کروم به سمت نانوجاذب شده و همچنین مکان‌های جذب بر روی نانوجاذب راحت تر در دسترس یون‌های کروم قرار می‌گیرند. در دمای بالاتر از ۲۵ °C تغییر چندانی در درصد حذف کروم مشاهده نشد. بنابراین دمای ۲۵ °C به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.

الکتروترمال تعیین شدند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف کروم نیز افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های سطح تماس نانوجاذب و افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های کروم نسبت داد. همچنین این پدیده نشان می‌دهد که پس از یک مقدار خاص از نانوجاذب، ماکزیمم حالت جذب سطحی صورت می‌گیرد و پس از آن حتی با افزایش مقدار جاذب، مقدار یون فلز جذب شده بوسیله جاذب و یون آزاد درون محلول ثابت باقی می‌ماند که این حالت می‌تواند به دلیل تجمع جزئی جاذب در غلظت‌های بالا و در نتیجه اشباع شدن سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب باشد [۲۲]. طبق نتایج حاصله مقدار ۰/۱ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



شکل ۱۴: تاثیر مقدار جاذب بر روی حذف کروم با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده.

(شرایط: pH = ۶، زمان ۳۰ min، دما ۲۵ °C و غلظت کروم ۱۰ ppm).

در روش تجزیه‌ای، هر چه زمان تماس نانوجاذب و محلول کمتر باشد، روش سریع تر و مطلوب تر است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۱۳ ارائه شده است. مطابق شکل ۱۳، جذب کروم (VI) به مقدار بیشینه‌ای رسیده و بعد از آن ثابت می‌ماند. این مقدار بیشینه همان زمان تعادل است، یعنی زمانی که بین کروم (VI) جذب شده و کروم (VI) موجود در محلول تعادل برقرار می‌شود. بنابراین، می‌توان چنین نتیجه گرفت که سرعت اتصال کروم (VI) با نانوجاذب در مراحل ابتدایی خیلی زیاد بوده و بعد از مدتی ثابت باقی می‌ماند. این

جدول ۲: آرایه متعامد L_۹ جهت طراحی آزمایش.

سطوح فاکتورها				شماره آزمایش
pH	T °C	زمان تماس	مقدار جاذب (g)	
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۲	۲	۱	۲
۳	۳	۳	۱	۳
۳	۲	۱	۲	۴
۱	۳	۲	۲	۵
۲	۱	۳	۲	۶
۲	۳	۱	۳	۷
۳	۱	۲	۳	۸
۱	۲	۳	۳	۹

به منظور تعیین شرایط بهینه و تعیین سهم هر یک از پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند حذف، از روش S/N و رسم نمودارهای مربوط به آن استفاده شده است. مقدار نسبت S/N با استفاده از معادله ۳ محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده است.

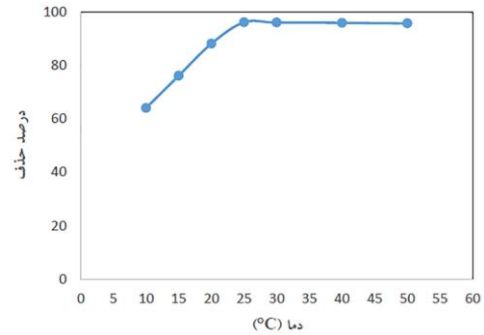
$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{Y_i^2} \quad (3)$$

r : تعداد آزمایش، Y_i : نتیجه آزمایش i ام برای هر یک از تعداد آزمایش.

متوسط مقدار S/N برای هر سطح از پارامترها به عنوان S/N پاسخ در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۳: مقدار S/N برای آزمایش‌های مختلف.

شماره آزمایش	پاسخ S/N
۱	۲۴/۱۵۴
۲	۲۹/۰۹۵
۳	۲۹/۶۷۱
۴	۳۵/۶۵۵
۵	۳۹/۲۳۰
۶	۳۲/۲۱۲
۷	۳۳/۶۶۹
۸	۳۲/۳۵۸
۹	۳۷/۵۵۸



شکل ۱۴: تاثیر دما بر روی حذف کروم با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده.

(شرایط: pH = ۶، زمان ۱۵ min، مقدار جاذب ۰/۱ g و غلظت کروم ۱۰ ppm).

به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد بهینه‌سازی فرآیند حذف کروم سه ظرفیتی از محیط‌های آبی از طریق جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده و تعیین سهم هر یک از پارامترهای موثر در فرآیند جذب سطحی از طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوجی بهره برده شده است. برای بدست آوردن تعداد آزمایش‌های لازمه از خاصیت آرایه‌های متعامد استفاده می‌شود. چهار متغیر موثر در فرآیند حذف کروم شامل اثر زمان تماس، مقدار نانوجاذب، pH و اثر دما به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد. هر یک از این فاکتورها نیز در سطح مورد بررسی قرار گرفته که فاکتورهای مورد استفاده و سطوح آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: فاکتورها و سطوح آن‌ها برای طراحی آزمایش.

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
مقدار جاذب	۰/۰۲	۰/۱	۰/۱۲
زمان تماس	۵	۱۵	۳۰
T °C	۱۰	۲۵	۴۰
pH	۲	۶	۸

با در نظر گرفتن ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر برای هر کدام، باید آرایه متعامد مناسب برای آن انتخاب گردد. از آنجایی که هر فاکتور دارای درجه آزادی ۲ می‌باشد، در نتیجه کل درجه آزادی برابر با ۸ خواهد شد، از این رو آرایه مناسب، آرایه L_۸ خواهد بود. آرایه L_۸ مورد نظر در جدول ۲ قابل مشاهده است.

در روش تاگوچی برای تعیین اثر هر یک از پارامترهای ورودی و سهم هر کدام از فاکتورها در میزان پاسخ، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده می‌شود. نتایج آنالیز ANOVA در جدول ۵ گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۵ و شکل ۱۵ مشخص است، مقدار جاذب و زمان تماس بیشترین تاثیر را در میان فاکتورهای انتخابی دارند. و دما نیز کمترین تاثیر را در راندمان فرآیند حذف دارد.

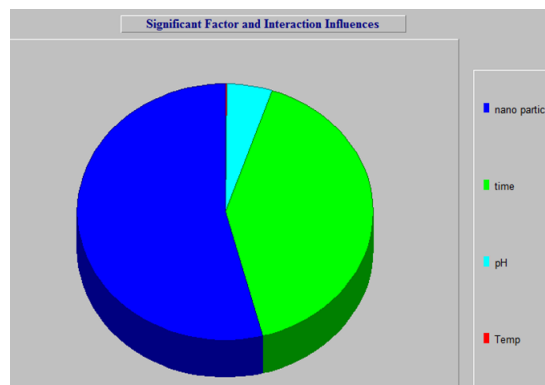
جدول ۴: پاسخ آنالیز تاگوچی برای فرآیند جذب سطحی حذف کروم از طریق نانوذره مغناطیسی اصلاح شده.

فاکتور	متوسط S/N		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
مقدار جاذب (g)	۲۷/۷۴۲	۳۴/۸۵۲	۳۴/۴۸۰
زمان تماس	۲۸/۶۷۹	۳۲/۸۰۷	۳۵/۵۸۸
دما	۳۲/۳۵۱	۳۲/۱۰۸	۳۲/۶۱۴
pH	۳۲/۴۵۶	۳۳/۵۱۳	۳۱/۱۰۵

جدول ۵: نتایج بدست آمده از تحلیل واریانس به منظور تعیین درصد تاثیر فاکتورهای مختلف در فرآیند حذف کروم از محیط‌های آبی بوسیله نانوذره مغناطیسی اصلاح شده.

فاکتور	DOF (f)	Sum of Squares (S)	Variance (V)	F-Ratio (F)	Pure Sum (S ²)	Percent (P%)
مقدار جاذب (g)	۲	۹۶/۰۹۹	۴۸/۰۴۹	-	۹۶/۰۹۹	۵۴/۰۷۴
زمان تماس (min)	۲	۷۲/۴۹۸	۳۶/۲۴۹	-	۷۲/۴۹۸	۴۰/۷۹۳
دما (°C)	۲	۰/۳۸۴	۰/۱۹۲	-	۰/۳۸۴	۰/۲۱۶
pH	۲	۸/۷۳۵	۴/۳۶۷	-	۸/۷۳۵	۴/۹۱۵
خطا	۰	-	-	-	-	-

گزینه پذیرایی برای غلظت‌های مختلف و قابلیت تحمل در محدوده وسیعی از عوامل موثر در پساب باشد. در این مطالعه نانوذرات مغناطیسی آهن با سیلیکا پوشش سپس با دی تیو کاربرات اصلاح شد. برای حذف پساب حاوی کروم شش ظرفیتی بکار گرفته شد. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده پتانسیل حذف پساب حاوی کروم را دارد. افزایش زمان تماس و مقدار جاذب اثر مثبت در حذف کروم داشت. در حالی که افزایش pH، باعث کاهش حذف کروم شد. همچنین دمای بالاتر از دمای محیط تاثیر چندانی در حذف کروم نداشت. طراحی آزمایش به روش تاگوچی نشان می‌دهد که از پارامترهای موثر در راندمان حذف کروم، بیشترین تاثیر مربوط به مقدار جاذب و کمترین تاثیر مربوط به دما می‌باشد. بنابراین روش تاگوچی ابزاری قدرتمند در تعیین شرایط بهینه حذف می‌باشد. پس نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس و اصلاح شده با دی تیو کاربرات به علت داشتن جایگاه‌های جذب فراوان و به علت خاصیت مغناطیسی نانوذرات و جداسازی آسان نانوذرات بوسیله آهن ربا می‌تواند



شکل ۱۵: نمودار اهمیت فاکتورهای موثر در فرآیند حذف کروم بوسیله نانوذره مغناطیسی اصلاح شده.

با توجه به اینکه مقدار S² برای پارامتر دما کم می‌باشد، می‌توان از این پارامتر در تخمین شرایط بهینه چشم‌پوشی کرد.

۴- نتیجه گیری

یک جاذب مناسب می‌بایست دارای شرایط لازم زیادی مانند کارآمد برای حذف آلاینده، سرعت و ظرفیت بالای جذب،

- [۹] بهناز عشقی، نسیم ضیایی فر، "حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با مایعات یونی و بهینه‌سازی فرآیند با طراحی آزمایش به روش تاگوشی"، نشریه نانومواد، شماره ۴۳، ۱۳۹۹، ۱۵۲-۱۴۱.
- [10] L. Gholami, N. Ziaefar, H. Sheikhoie, *Water Science and Technology*, **81**, 2020, 228.
- [11] E. Karimi-Pasandideh, R. Rezaei-Kalantary, S. Nasseri, A.H. Mahvi, R. Nabizadeh, A. Esrafil, *Iranian Journal of Health and Environment*, **7**, 2014, 289.
- [12] L. Bai, H. Hu, W. Fu, J. Wan, X. Cheng, L. Zhuge, L. Xiong, Q. Chena, *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 2011, 261.
- [13] M. Bahrami, S. Brumand-Nasab, A. Farrokhian-Firouzi, A.A. Babaei, *J. Health & Environ*, **6**, 2013, 221.
- [14] L. Fan, Y. Zhang, *Sustainability*, **91**, 2012, 250.
- [15] X. Fu, X. Chen, J. Wang, J. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **139**, 2011, 8.
- [16] Z. Zhang, M. Li, W. Chen, S. Zhu, N. Liu, L. Zhu, *Environmental Pollution*, **158**, 2010, 514.
- [17] C.C. Berry, A.S.G. Curtis, *Journal of Physics D: Appl. Phys*, **36**, 2003, 198.
- [18] P. Charles, J. Poole, J. Frank, Owens, *Introduction to Nanotechnol*, John Wiley & Sons, 2003.
- [19] H. Murray, *Nanotechnology, Gregory, Timp Bell Babaratories*, 1999.
- [20] H. Guo, S. Luo, L. Chen, X. Xiao, Q. Xi, W. Wei, *Bioresource Technology*, **101**, 2010, 08599.
- [21] H. Wang, A.A. Keller, K.K. Clark, *Journal of Hazardous Materials*, **194**, 2011, 156.
- [22] R. Nithya, T. Gomathi, P. Sudha, S. Anil, *International Journal of Biological Macromolecules*, **87**, 2016, 545.

به عنوان یک روش عملی قابل اعتماد و کارآمد و ارزان قیمت جهت حذف آلاینده‌هایی مانند کروم از منابع آبی و پساب‌های صنعتی مد نظر قرار گیرد.

مراجع

- [1] A.E. Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 2009, 102.
- [2] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 2008, 65.
- [3] A. Afkhami, M.S. Tehrani, H. Bagheri, *Desalination*, **263**, 2010, 240.
- [4] I. Penka, L. Girginova, D. Silva, B. Cludia, P. Figueira, M. Otero, S. Amaral, E. Pereira, T. Trindade, *Journal of Colloid and Interface Science*, **345**, 2010, 234.
- [5] J. Zolgharnein, N. Asanjarani, S.N. Mousavi, *Clean-Soil, Air, Water*, **39**, 2011, 250.
- [6] N. Ziaefar, M. Khosravi, M.A. Behnajady, M.R. Sohrabi, N. Modirshahla, *Water Science and Technology*, **72**, 2015, 721.
- [7] Y. Shen, J. Tang, Z. Nie, Y. Wan, Y. Ren, Y. Zuo, *Separation and Purification Technology*, **68**, 2009, 312.
- [8] G. Absala, M. Asadi, S. Kamran, L. Sheikhan, D.M. Goltz, *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 2011, 476.